

51

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 12 o - 2/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1443 703

Aktenzeichen: P 14 43 703.7 (D 41659)

Anmeldetag: 29. Mai 1963

Offenlegungstag: 20. März 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 23. 6. 1962 30. 8. 1962 6. 9. 1962 13. 12. 1962

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 24235 33279 34146 47045

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: The Distillers Company Ltd., Edinburgh (Großbritannien)

Vertreter: Kreisler, Dr.-Ing. Andreas von; Schönwald, Dr.-Ing. Karl;
Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.;
Patentanwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt: Millidge, Alfred Frank, Coulsdon; Capp, Clifford William, Ewell;
Waight, Patricia Eileen, Sutton; Surrey (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 27. 2. 1968

ORIGINAL INSPECTED

3. 69 909 812/1037

7/120

Dr.-Ing. von Kreislcr Dr.-Ing. ...
Dr.-Ing. Th. Meyer Dr. Furs Dipl.-Chem. Alek von Kreislcr
Dipl.-Chem. Carola Keller Dr.-Ing. Klöpsch
Köln, Deichmannhaus

1443703

The Distillers Company Limited,
12, Torphichen Street, Edinburgh 3, Schottland.

Verfahren zur Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen.

Die Erfindung bezieht sich auf die Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die bis zu 4 C-Atome im Molekül enthalten.

Die Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff in der Dampfphase bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von als Katalysator dienendem Kupferchlorid auf einem Träger ist bekannt. Die Erfindung ist auf einen verbesserten Katalysator für die Oxychlorierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen gerichtet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Ausgangsmaterial, das einen aliphatischen Kohlenwasserstoff mit bis zu 4 C-Atomen im Molekül, Chlorwasserstoff und molekularen Sauerstoff enthält, in der Dampfphase bei erhöhter Temperatur mit einem Katalysator behandelt, der gebundenes Kupfer, gebundenes Alkali- und/oder Erdalkalimetall und gebundenes Zirkon, Uran, Thorium und/oder Titan auf einem festen Trägermaterial enthält.

Als feste Trägermaterialien eignen sich alle feinteiligen

909812/1037

Neue Unterlagen (Ad. 781 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1967)

BAD ORIGINAL

Feststoffe, die keine Nebenreaktionen begünstigen. Geeignet sind Aluminiumoxyd, Siliciumdioxid oder eine Diatomeenerde, z.B. das Produkt der Handelsbezeichnung "Celite". Bevorzugt als Träger wird aktiviertes Aluminiumoxyd, das für eine Zeit von etwa 2 bis 24 Stunden einer Wärmebehandlung an der Luft im Temperaturbereich von 600 - 1200°, vorzugsweise von 900 bis 1200°, unterworfen worden ist.

Es wird angenommen, daß der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen die gebundenen Metalle zumindest teilweise in Form der Metalloxyde, -chloride oder -oxychloride enthält.

Der zur Verwendung beim Verfahren gemäß der Erfindung hergestellte Katalysator enthält zweckmäßig Verbindungen des Kupfers, wie Kupferoxyd oder Kupferchlorid, die in beliebiger geeigneter Weise auf den Träger aufgebracht werden können. Beispielsweise kann der Träger mit einer Kupferchloridlösung imprägniert, getrocknet und in dieser Form in den Reaktor eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Imprägnierung des Trägers mit einer Lösung eines Kupfersalzes, z.B. des Nitrats oder Formiats, das dann in den Poren des Trägers entweder durch thermische Zersetzung oder chemische Hydrolyse - zweckmäßig mit anschließender Trocknung - in Kupferoxyd umgewandelt wird. Wenn als Katalysator Kupferoxyd dient, das durch thermische Zersetzung eines Kupfersalzes auf einem Träger gebildet wird, kann die thermische Zersetzung zum Oxyd während der Oxychlorierungsreaktion bei der angewendeten Reaktionstemperatur stattfinden.

Der Katalysator sollte vorzugsweise etwa 0,5 bis 10 Gew.-% Kupfer, gerechnet als Metall, enthalten.

Der Katalysator enthält zweckmäßig etwa 0,2 bis 10 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalimetall. Das gebundene Alkali- bzw. Erdalkalimetall kann in beliebiger passender Weise in den Katalysator eingearbeitet werden, z.B. durch Imprägnierung des Trägers vor oder nach der gegebenenfalls angewendeten Wärmebehandlung mit einer Lösung eines geeigneten Salzes oder Salgemisches. Die Imprägnierung kann vor, wäh-

909812/1037

BAD ORIGINAL

rend oder nach dem Aufbringen der Kupferverbindung vorgenommen werden. Geeignete Alkali- oder Erdalkalisalze sind die Hydroxyde, Chloride, Aluminate und/oder Nitrate. Auch organische Salze, z.B. die Formiate, Oxalate und/oder Acetate können verwendet werden. Der Katalysator kann mehr als ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall enthalten. Als Alkalimetalle werden Natrium und Kalium und als Erdalkalimetall Magnesium bevorzugt.

Der Katalysator enthält zweckmäßig Zirkon, Uran, Thorium und/oder Titan in Mengen von etwa 0,2 bis 10 Gew.-%, gerechnet als Metall. Es hat sich gezeigt, daß durch Zugabe von Zirkon, Uran, Thorium und/oder Titan die Aktivität des Katalysators gesteigert und gleichzeitig die Gefahr eines Kupferverlustes von der Katalysatoroberfläche durch Verflüchtigung stark verringert wird. Das gebundene Zirkon, Uran, Thorium und/oder Titan kann in beliebiger passender Weise in den Katalysator eingearbeitet werden, z.B. durch Imprägnieren des Trägers mit einer Lösung eines geeigneten Salzes oder Salzgemisches vor oder nach der Wärmebehandlung. Die Imprägnierung kann vor, während oder nach der Zugabe des Kupfers und der Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen vorgenommen werden. Geeignete Zirkon-, Uran-, Thorium- oder Titansalze sind beispielsweise die Hydroxyde, Chloride oder Oxychloride, Carbonate oder Nitrate einschließlich basischer Nitrate. Auch organische Verbindungen, z.B. die Formiate, Acetate oder Oxalate, können verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung des Oxalats. Zusätzlich können gewisse metallorganische Verbindungen verwendet und auf dem Katalysator zum entsprechenden Metalloxyd zersetzt werden.

Natürlich gibt es zahlreiche Methoden zur Herstellung des Katalysators, und die Erfindung ist keinesfalls auf eine bestimmte Methode beschränkt. Als Alternative zu der vorstehend beschriebenen Herstellungsmethode sei der Zusatz von Kupferoxyd oder einer Verbindung, die durch Erhitzen Kupferoxyd bildet, eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalli-

909812/1037

BAD ORIGINAL

salzes und eines Zirkon-, Uran-, Thorium- und/oder Titan-salzes zu einem Hydrogel, z.B. einem Kieselsäure- oder Aluminiumoxydhydrogel, ^{erwähnt.} Nach einer weiteren Methode mischt man die Kupfer-, Alkali- und/oder Erdalkalimetallverbindungen und die Zirkon-, Uran-, Thorium- und/oder Titanverbindungen in Pulverform mit dem pulverförmigen Träger und granuliert das Gemisch.

Zur Durchführung des Verfahrens kann der Trägerkatalysator als Festbett in Form von Granulat oder als Fließbett oder bewegtes Bett eingesetzt werden.

Als Ausgangsmaterialien werden zweckmäßig Paraffine und/oder Olefine mit bis zu 4 C-Atomen im Molekül in die Reaktion eingesetzt. Als Paraffin wird Äthan und als Olefin Äthylen bevorzugt. Äthan und Äthylen können auch in Mischung miteinander verwendet werden. Als Produkte erhält man aus Äthylen hauptsächlich 1,2-Dichloräthan, während Äthan Äthylchlorid, Vinylchlorid, Dichloräthane und höhere Chloräthane liefert.

Der Sauerstoff kann dem Einsatz in Form von reinem Sauerstoff oder als sauerstoffhaltiges Gas, z.B. Luft, zugegeben werden.

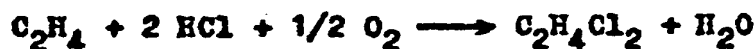
Der Chlorwasserstoff kann aus einer beliebigen geeigneten Quelle stammen. Geeignet ist beispielsweise als Nebenprodukt der Pyrolyse von 1,2-Dichloräthan zu Vinylchlorid anfallender Chlorwasserstoff. Der Chlorwasserstoff kann ferner verdünnt oder teilweise durch Chlor ersetzt werden.

Zwar ist die Reaktion nicht auf bestimmte Mengenverhältnisse der Einsatzkomponenten beschränkt, jedoch kann es zweckmäßig sein, Chlorwasserstoff und Sauerstoff in leichtem stöchiometrischem Überschuß über den Kohlenwasserstoff zu verwenden, um einen hohen Umsatz des letzteren zu erzielen. Bei der Oxychlorierung von Äthylen kann beispielsweise das dem Reaktor zugeführte Gas vorteilhaft 10 bis 18 Mol-% Äthylen zusammen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff in

909812/1037

BAD ORIGINAL

Mengen enthalten, die etwa dem 1,05-fachen Bedarf der folgenden Gleichung entsprechen:



Der Rest des Gasgemisches besteht zweckmäßig aus einem inerten Verdünnungsmittel, wie Stickstoff. Wenn die Äthylenkonzentration bei oder dicht bei 18 Mol-% liegt, besteht der Rest des Einsatzgemisches vorteilhaft aus Luft und Chlorwasserstoff ohne zusätzliches Verdünnungsmittel.

Die Reaktionstemperaturen liegen zweckmäßig zwischen 200 und 500°. Die Kontaktzeit beträgt 1/10 bis 30 Sekunden, vorzugsweise etwa 0,5 bis 15 Sekunden.

Die Reaktion kann bei Drucken von 1 bis 10 ata durchgeführt werden. Vorteilhaft ist die Anwendung von Überdruck, da ein erheblicher Teil des chlorierten Produkts durch Kühlung auf Umgebungstemperatur gewonnen werden kann.

In den folgenden Beispielen verhalten sich Gewichtsteile zu Volumteilen wie Gramm zu Kubikzentimeter.

Beispiel 1

42 Gew.-Teile eines handelsüblichen granulierten Aluminiumoxyds (Teilchengröße 3,2 mm), das vorher 24 Stunden bei 1060° gehalten worden war, wurden mit einer wäßrigen Lösung imprägniert, die 4,96 Gew.-Teile Kupferchloriddihydrat, 0,972 Gew.-Teile Kaliumchlorid und 3,9 Gew.-Teile Urannitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$) enthielt. Das Gemisch wurde zur Trockene eingedampft und weiter erhitzt, bis das Nitrat zersetzt war. Es enthielt dann 4% Kupfer, 4% Uran und 1,1% Kalium (auf Gewicht bezogen).

Pro Stunde wurde ein Gemisch aus 2457 Vol.-Teilen Äthylen, 4660 Vol.-Teilen Chlorwasserstoff und 5900 Vol.-Teilen Luft gemischt und über 36 Vol.-Teile des Katalysators geleitet, der bei 325° gehalten wurde und in einem isothermischen Festbettreaktor enthalten war. Der maximale Umsatz zu chlorierten Produkten betrug 95,7%. Nur 0,6% des Äthylens

909812/1037

wurde zu Kohlendioxyd verbrannt.

Beispiel 2

Ein Katalysator wurde hergestellt, indem 80 Gew.-Teile eines handelsüblichen aktivierten Aluminiumoxyds (in Form von 3,2 mm-Granulat), das vorher 24 Stunden bei 1060° gehalten worden war, zu einer Lösung von 5,4 Gew.-Teilen Kupferchloriddihydrat, 4,9 Gew.-Teilen technischem Zirkonnitrat und 1,2 Teilen Kaliumchlorid gegeben wurden. Die Lösung wurde unter ständigem Rühren zur Trockene eingedampft und der erhaltene Katalysator 3 Stunden auf 400° erhitzt, um das Zirkonnitrat zu Zirkonoxyd zu zersetzen.

Äthylen (1910 Raumteile), Luft (4250 Raumteile) und Chlorwasserstoff (3450 Raumteile) wurden stündlich gemischt und durch den in einem isothermischen Festbettreaktor angeordneten und bei 300° gehaltenen Katalysator (36 Raumteile) geleitet. Der Umsatz an Chlorwasserstoff zu chloriertem Produkt betrug 99%.

Beispiel 3

Ein Katalysator wurde hergestellt, indem man 84 Gew.-Teile eines handelsüblichen aktivierten Aluminiumoxyds (3,2 mm-Granulat), das vorher 24 Stunden bei 1060° gehalten worden war, zu einer Lösung von 9,92 Gew.-Teilen Kupferchloriddihydrat, 13,75 Gew.-Teilen technischem Zirkonnitrat und 2,58 Gew.-Teilen Natriumchlorid in 100 Gew.-Teilen Wasser gab. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren zur Trockene eingedampft und dann erhitzt, um das Zirkonnitrat zum Oxyd zu zersetzen. Der erhaltene Katalysator enthielt 4% Kupfer, 4% Zirkon und 1,1 Gew.-% Natrium.

Pro Stunde wurden 1900 Raumteile Äthylen, 3630 Raumteile Chlorwasserstoff und 4550 Raumteile Luft gemischt und über 28 Raumteile des bei 290° gehaltenen und in einem isothermischen Festbettreaktor angeordneten Katalysators geleitet.

Der maximale Umsatz von Chlorwasserstoff zu Produkten betrug 99,5%. Nur 0,8% des Äthylens wurden verbrannt.

909812/1037

BAD ORIGINAL

Beispiel 4

Ein Katalysator wurde auf die in den Beispielen 1 und 2 beschriebene Weise hergestellt mit der Ausnahme, daß anstelle des Alkalimetalls ein Magnesiumsalz verwendet wurde. Der Katalysator enthielt 4% Kupfer, 4% Zirkon und 1,1 Gew.-% Magnesium.

Pro Stunde wurden 2450 Raumteile Äthylen, 4660 Raumteile Chlorwasserstoff und 5850 Raumteile Luft gemischt und über 36 Raumteile des bei 290° gehaltenen und in einem isothermischen Festbettreaktor angeordneten Katalysators geleitet. Der maximale Umsatz an Chlorwasserstoff zu Produkten betrug 99,1%. Nur 0,6% des Äthylens wurden verbrannt.

Beispiel 5

Eine Anzahl von Katalysatoren wurde hergestellt, indem man 100 Gew.-Teile des Trägers (handelsübliches aktiviertes Aluminiumoxyd, Teilchengröße 0,85 - 1,87 mm, vorher 24 Stunden auf 1050° erhitzt; handelsübliches Kieselsäuregel ("Sorbsil"), Teilchengröße 0,85 - 1,87 mm bzw. zerkleinerte "Silocel"-Steine, Teilchengröße 0,8 - 1,87 mm) zu einer Lösung von 5,37 Gew.-Teilen Kupferchlorid, 2,294 Gew.-Teilen Kaliumchlorid und 10,14 Gew.-Teilen Thoriumnitrathexahydrat in 100 Gew.-Teilen Wasser gab. Das Gemisch wurde zur Trockene eingedampft, während ständig gerührt wurde, und 6 Stunden bei 120° getrocknet, worauf der Kupfergehalt 2%, der Kaliumgehalt 1,2% und der Thoriumgehalt 4% betrug.

Beispiel 6

Stündlich wurden 2420 Raumteile Äthylen, 4610 Raumteile Chlorwasserstoff und 5930 Raumteile Luft gemischt und über 36 Raumteile des gemäß Beispiel 5 mit Aluminiumoxyd als Träger hergestellten, bei 275° gehaltenen und in einem isothermischen Festbettreaktor angeordneten Katalysator geleitet. Der maximale Umsatz an Chlorwasserstoff zu chlorierten Produkten betrug 98,2%. Nur 0,7% des eingesetzten Äthylens wurden verbrannt.

9098.12/1037

BAD ORIGINAL

Beispiel 7

Stündlich wurden 2355 Raumteile Äthylen, 4620 Raumteile Chlorwasserstoff und 5900 Raumteile Luft gemischt und über den mit "Sorbsil A" (Kieselsäuregel) als Träger hergestellten, in einem isothermischen Festbettreaktor bei 290° gehaltenen Katalysator geleitet. Der Umsatz an Chlorwasserstoff betrug 85,1% des Einsatzes. Nur 1,1% des Äthylens waren verbrannt.

Beispiel 8

5,36 Gew.-Teile Kupferchloriddihydrat, 4,6 Gew.-Teile Magnesiumchloridhexahydrat und 5,05 Gew.-Teile Thoriumnitrathexahydrat wurden in der Mindestmenge Wasser gelöst und zur Imprägnierung von 42 Gew.-Teilen eines handelsüblichen aktivierten Aluminiumoxyds einer Teilchengröße von 3,2 mm, das vorher 24 Stunden auf 1060° erhitzt worden war, verwendet. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren zur Trockene eingedampft und weiter erhitzt, um das Thoriumnitrat zum Oxyd zu zersetzen. Der Katalysator enthielt danach 4% Kupfer, 1,1% Magnesium und 4% Thorium.

Stündlich wurden 1943 Raumteile Äthylen, 3652 Raumteile Chlorwasserstoff und 4652 Raumteile Luft gemischt und über 28 Raumteile des Katalysators geleitet, der in einem isothermischen Festbettreaktor bei 300° gehalten wurde. Ein maximaler Umsatz von 93,6% des eingesetzten Chlorwasserstoffs zu chlorierten Produkten wurde erzielt. Nur 1,7% des Äthylens wurden zu Kohlendioxyd verbrannt.

Beispiel 9

Ein Katalysator wurde hergestellt, indem 95 Gew.-Teile eines handelsüblichen Aluminiumoxyds ("Actal") in Form von 3,2 mm-Granulat, das vorher 24 Stunden bei 1060° gehalten worden war, zu einer wäßrigen Lsgung von etwa 5,68 Gew.-Teilen Titanoxalat in Oxalsäure gegeben wurden. Das Titanoxalat war durch Auflösen von 8 Gew.-Teilen Titanchlorid in einer konzentrierten wäßrigen Oxalsäurelösung unter Erhitzen hergestellt worden. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren zur

909812/1037

BAD ORIGINAL

-3-

Trockene eingedampft und eine Stunde auf 400° erhitzt, um das Oxalat zum Oxyd zu zersetzen. Man ließ das Gemisch abkühlen und gab es dann zu einer Lösung von 5,37 Gew.-Teilen Kupferchloriddihydrat und 1,14 Gew.-Teilen Kaliumchlorid in 100 Gew.-Teilen Wasser. Das Gemisch wurde unter ständigem Rühren zur Trockene eingedampft und 6 Stunden bei 120° getrocknet, worauf es 2% Kupfer, 0,6% Kalium und etwa 2% Titan enthielt.

Stündlich wurden 3260 Raumteile Äthylen, 6220 Raumteile Chlorwasserstoff und 7800 Raumteile Luft gemischt und durch 40 Raumteile des Katalysators geleitet, der in einem Reaktor bei einer konstanten Temperatur von 275° gehalten wurde. Der maximale Umsatz von Chlorwasserstoff zu chloriertem Produkt betrug 96,5%. 1,7% des Äthylens wurden zu Kohlendioxyd verbrannt.

Beispiel 10

Ein Katalysator wurde hergestellt, indem 100 Gew.-Teile eines handelsüblichen Aluminiumoxyds ("Actal", 3,2 mm-Granulat), das vorher 22 Stunden bei 1060° gehalten worden war, mit einer 10%igen Salpetersäurelösung imprägniert wurden, die 19,3 g Zirkonnitrat, 11,9 g Kupferchloriddihydrat und 22,3 g Magnesiumchloridhexahydrat enthielt. Das erhaltene Gemisch wurde unter ständigem Rühren zur Trockene eingedampft, 6 Stunden bei 110° getrocknet und schließlich 2 Stunden auf 400° erhitzt, um die Nitrate zu zersetzen. Hiernach enthielt der Katalysator 4% Kupfer, 4% Zirkon und 2,5% Magnesium.

Stündlich wurden 2265 Raumteile Äthylen, 4755 Raumteile Chlorwasserstoff und 5940 Raumteile Luft gemischt und durch 36 Raumteile des Katalysators geleitet, der in einem bei einer konstanten Temperatur von 290° gehaltenen Festbettreaktor von 6,4 mm Durchmesser angeordnet war. Der Umsatz an Chlorwasserstoff betrug 95,1%. 0,6% des Äthylens waren zu Kohlendioxyd verbrannt. Die Ausnutzung des Äthylens betrug 100%.

909812/1037

BAD ORIGINAL

Beispiel 11

Ein Katalysator mit einem Gehalt von 0,5 Gew.-% Kupfer, 0,2 Gew.-% Barium und 0,2 Gew.-% Titan auf wärmebehandelndem Aluminiumoxyd wurde folgendermaßen hergestellt:

65,8 Gew.-Teile Aluminiumoxyd ("Actal", 3,2 mm-Granulat), das vorher 22 Stunden auf 1060°C erhitzt worden war, wurde mit einer Lösung von 0,882 Gew.-Teilen Kupferchloriddihydrat, 0,234 Gew.-Teilen Bariumchloriddihydrat und 0,521 Gew.-Teilen Titantetrachlorid in 50 %iger Chlorwasserstoffsäure imprägniert. Die resultierende Mischung wurde dann sorgfältig unter Rühren zur Trockne gedampft und anschließend 17 Stunden auf 110°C erhitzt.

Über 36 Vol.-Teile dieses Katalysators wurde dann ein Gemisch aus 2320 Vol.-Teilen/Stunde Äthylen, 6110 Vol.-Teilen/Stunde Luft und 4385 Vol.-Teilen/Stunde Chlorwasserstoff in einem thermostatisch kontrollierten Festbettreaktor mit einem Durchmesser von 1/4" bei 310°C geleitet. Der Umsatz von Chlorwasserstoff betrug 85,7 %, 3,9 % des Äthylens wurden zu Kohlendioxyd verbrannt. Das Reaktionsprodukt wurde gaschromatographisch untersucht und enthielt 96,6 Gew.-% 1,2-Dichlorkäthan.

BAD ORIGINAL

909812/1037

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan durch Umsetzung von Äthylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart/eines auf einem Träger aufgetragenen Kupfer enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 200 bis 500°C ausführt und einen Katalysator verwendet, der durch folgende Maßnahmen hergestellt worden ist:
 1. Erhitzen von aktiviertem granuliertem Aluminiumoxyd an der Luft auf 600 bis 1200°C für den Zeitraum von 2 bis 24 Stunden;
 2. Imprägnieren des vorgenannten Aluminiumoxyds mit einer Kupfersalzlösung, einer Alkali- oder Erdalkalimetallsalzlösung und mit einer Lösung eines Salzes von Zirkon, Uran, Thorium oder Titan, so daß der fertige Katalysator 0,5 bis 10 Gew.-% Kupfer, 0,2 bis 10 Gew.-% Alkali- oder Erdalkalimetall und 0,2 bis 10 Gew.-% Zirkon, Uran, Thorium oder Titan, jeweils als Metall berechnet, enthält;
 3. Trocknung des imprägnierten Katalysators und thermische Zersetzung der verwendeten Metallsalze im Katalysator, so daß die genannten Metalle in Form von Metalloxyden, Metallchloriden oder Metalloxychloriden vorliegen.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung des Kupferoxyds durch thermische Zersetzung gleichzeitig mit der Oxychlorierung durchgeführt worden ist.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Chlorwasserstoff mit Chlor verdünnt oder teilweise durch Chlor ersetzt ist.

- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Berührungszeiten zwischen 0,1 und 30 Sekunden arbeitet.
- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drucken zwischen 1 bis 10 ata arbeitet.

BAD ORIGINAL

909812/1037

THIS PAGE BLANK (U.S. 10)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)